

⑯ 公開特許公報 (A) 昭63-260973

⑯ Int. Cl. 4

C 09 J 3/14
// C 08 F 2/18
220/10

識別記号

J B L
M B G

庁内整理番号

6681-4 J
7224-4 J

⑯ 公開 昭和63年(1988)10月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 微球状感圧性接着剤の製造方法

⑯ 特願 昭62-96027

⑯ 出願 昭62(1987)4月17日

⑯ 発明者 大山 康彦 京都府京都市左京区浄土寺南田町144番地

⑯ 出願人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明細書

1. 発明の名称

微球状感圧性接着剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. (メタ) アクリレート、該(メタ) アクリレートと共重合性を有する水溶性モノマー、および分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する油溶性の多官能性モノマーを含有する組成物を油溶性重合開始剤および界面活性剤の存在下で、水性懸濁重合する工程を包括する微球状感圧性接着剤の製造方法。

2. 前記(メタ) アクリレート100重量部に対し、前記水溶性モノマーが10.0~1.0重量部の割合で、そして前記多官能性モノマーが0.01~0.5重量部の割合で含有される特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

3. 前記微球状感圧性接着剤の粒径が10~150μmである特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れた性質の再剥離性感圧性接着剤を短時間のうちに再現性よく製造する方法に関する。

(従来の技術)

上質紙などの基材の一部に感圧性粘着剤層が形成された再剥離性メモ用紙パッドや開閉自在封筒がオフィスなどで利用されている。例えば感圧性接着剤層を有する上記メモ用紙は、再剥離性が良好であり、接着対象物から剥離後再び他の接着対象物に接着させることも可能である。このような用途に使用される接着剤は、初期接着性に優れ、かつ再剥離性の良好であることが必要である。つまり、基材に該接着剤の層が形成されたシートを接着対象物に軽く押しつけて接着させたときの接着力が比較的高く、かつ強く押しつけて接着させたときにも接着力がそれほど上昇しないため比較的小さな力で剥離され得ることが望まれる。さらに、いわゆる糊残りがなく、かつ再び他の接着対象物に良好な接着性をもって接着しうることが望

まれる。

このような再剥離・再接着性を有する接着剤（以下再剥離性接着剤という）およびこの接着剤の層が形成されたシートが、例えば米国特許第3,691,140号、米国特許第3,857,731号、米国特許第4,166,152号、特開昭50-2736号公報および特開昭60-11569号公報に開示されている。ここに記載された接着剤は、いずれもアルキルアクリレートモノマーと極性モノマーとを水性懸濁重合して得られる微球状の接着剤である。接着剤の形状を微球状としたため比較的良好に再剥離がなされる。しかし、例えば特開昭50-2736号公報に記載のモノマー組成物を水性懸濁重合させると、重合反応時の温度、時間、攪拌状態により得られる微球状接着剤の品質が一定しない。このような接着剤を用いて、例えば粘着シートを調製すると、得られるシートの接着力などにバラツキを生じ、一定した品質のシートが得られない。上記懸濁重合時には、生じたラジカルにより（メタ）アクリレートモノマーが重合し主鎖を形成すると同時に、生じた（メタ）

アクリレートポリマーとラジカルとの間のラジカル連鎖移動反応により架橋反応が起こると考えられる。しかし、このラジカルの連鎖移動反応は、不確定性要素が大きく、ラジカル反応の結果常に一定の架橋状態を有する安定した品質のポリマーは得られない。その結果、上記のような品質のバラツキがもたらされると考えられる。このように、安定した反応条件下で優れた性質の再剥離性感圧性接着剤を再現性よく製造する方法は開発されていないのが現状である。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明は上記従来の欠点を解決するものでありその目的とするところは、初期接着性および再剥離性に優れた感圧性接着剤を安定した反応条件下で再現性よく製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、アクリル系モノマーの重合反応により安定した品質の微球状再剥離性接着剤の製造方法を提供することにある。

（問題点を解決するための手段および作用）

本発明の微球状感圧性接着剤の製造方法は、（

メタ）アクリレート、該（メタ）アクリレートと共重合性を有する水溶性モノマー、および分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する油溶性の多官能性モノマーを含有する組成物を油溶性重合開始剤および界面活性剤の存在下で、水性懸濁重合し、そのことにより上記目的が達成される。

本発明の微球状感圧性接着剤に使用される（メタ）アクリレート（アクリレートおよび／またはメタクリレートをいう）は、 $R_1O-C=C=CH_2$ で示さ



れ、 R_1 は炭素数4～9の飽和炭化水素基、そして R_2 は CH_3 または CH_2 を表す。このような（メタ）アクリレートとしては、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

上記（メタ）アクリレートと共重合性を有する水溶性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸およびそれらの塩が挙げられる。

分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する油溶性の多官能性モノマーとしては、実質的に水に不溶であり、かつ上記（メタ）アクリレートと相溶する性質を有する化合物が好ましい。そのような多官能性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。

本発明の接着剤の原料組成物は、上記（メタ）アクリレート100重量部に対して、上記水溶性モノマーが1.0～10.0重量部の割合で、そして多官能性モノマーが0.01～0.5重量部の割合で含有される。上記組成物中で、水溶性モノマーの量が過少であると微球が凝集しやすく、逆に過剰であると適度な粘着性、柔軟性が得られない。多官能性モノマーの量が過少であると製造時の架橋反応が安定して起こらないため再現性が悪く、品質にバラツキを生じる。逆に過少であると架橋の度合が高くなり粘着性が発現されない。

開始剤（重合反応開始剤）は熱などにより分解してラジカルを発生する性質を有する。本発明では、この開始剤としては、実質的に水に不溶であ

り（油溶性であり）、アクリル系モノマーに可溶なものが使用される。例えば、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゾイルバーオキシドなどの過酸化物が好適に利用される。油溶性開始剤は全モノマー成分 100重量部に対し、0.05～0.5重量部の割合で使用される。

界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのイオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルアルコールエーテルなどの非イオン性界面活性剤が利用され得る。界面活性剤は、臨界ミセル濃度以上で使用される。

本発明の微球状活性接着剤を得るには、上記（メタ）アクリレート、多官能性モノマー、界面活性剤および油溶性開始剤を水もしくは水性溶媒に加えて攪拌しながら重合反応を行う。重合条件は通常の水性懸濁重合反応に準じる。例えば75℃前後で約1時間攪拌を行う。本発明方法に用いられる組成物は、（メタ）アクリレート、水溶性モノマーおよび油溶性の多官能性モノマーを適当な割合で含有するため、安定した反応条件で重合反

応が進行する。特に多官能性モノマーが油溶性であるため（メタ）アクリレートと充分に相溶し、その結果架橋速度にバラツキがなく安定して反応が進行する。このような反応により比較的短時間で重合・架橋反応が終了する。重合反応により平均粒径が10～150μmの粒径の揃った微球状ポリマーが得られる。得られた微球状ポリマーは、良好な接着性を示し、かつ適度な架橋度を有するため再剥離性に優れる。この接着剤を用いて、例えば、粘着シートを調製するには、例えば、紙、プラスチックフィルムなどの基材にニトロセルロースなどのバインダーで下塗処理を行い、この上に上記接着剤の有機溶媒分散液を塗工・乾燥させる。接着剤とバインダーとを混合して基材上に塗工してもよい。

架橋構造を有する接着剤組成物としては、特開昭57-111368号公報にエマルジョン系ポリマー100重量部に架橋剤が2重量部以下の割合で配合された組成物が開示されている。架橋剤としては、多官能エポキシ化合物、メラミン化合物、イソシア

ネート化合物などが用いられる。しかし、基材上に塗布後、加熱することにより架橋反応が起こるという点で本発明の接着剤とは異なる。さらに、この接着剤を基材上に塗布して架橋反応を起こさせるべく加熱すると球状のポリマーの形がくずれフィルム状となるため、本発明のような再剥離性接着剤としては適当とはいえない。この他、架橋構造を有する微球状のポリマーとしては、スチレン系の微粒子がクロマトグラフィー用に製造されているが、これはTgが高いため接着性を有していないことから、本発明の接着剤とは全く異なる。

（実施例）

以下に本発明を実施例につき説明する。

実施例1

2-エチルヘキシルアクリレート 291g、アクリル酸 9g、ジビニルベンゼン 0.09g（0.043モル%）およびベンゾイルバーオキシド 0.9gを2ℓのセバラブルフラスコに入れ、これに純水1000g、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 6.66g、およびpH調整用に水酸化ナ

トリウム 5.4gを加えた。この懸濁液を40℃にて1時間、回転速度270rpmで攪拌した後、液温を75℃に上昇させて反応を開始させた。液温が75℃に上昇してから、1時間、3時間、6時間そして12時間に反応液の一部を取り出し、それぞれメタノールを加えた。それぞれの固型分を分別し、乾燥させた。平均粒子径はいずれも約30μmであった。このポリマーをトルエン中に濃度が8%になるように加え、このトルエン分散液をニトロセルロースで下塗処理を施した上質紙に10g/m²の割合で塗布し乾燥させることによって、各々の反応時間に対応する4種の紙粘着シートを得た。

上記工程で得られた接着剤および紙粘着シートを次の方法により評価した。その結果を下表に示す。実施例2および比較例1～2の結果もあわせて下表に示す。

（1）ゲル分率

反応により得られた固型分を8%の割合でトルエンと混合し、このトルエン分散液を遠心分離器にかけ、沈降したトルエン不溶分の重量から算

出する。

(2) 対紙接着力

得られた紙粘着シートをステンレススチール板に 2 kg 接着ロールによって押しつけた場合の 20 °C における 180° 剥離接着力を求める。別に、 200 g 接着ロールを用いて同様の試験を行う。

実施例 1

実施例 1 の工程を繰り返して行い、再現性を評価した。

比較例 1

ジビニルベンゼンを用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様である。

比較例 2

比較例 1 の工程を繰り返して行い、再現性を評価した。

(以下余白)

表

	重合時間 (hrs)	重合率 (%)	% 分解 (%)	対紙接着力 20 °C (g/25mm)	
				200g □-4接着	2 kg □-4接着
実施例 1	1	100	72	75	125
	3	100	74	78	124
	6	100	71	75	127
	12	100	72	77	123
実施例 2	1	100	71	78	124
	3	100	73	76	127
	6	100	74	74	124
	12	100	72	75	123
比較例 1	1	100	15	~0	45
	3	100	43	38	1
	6	100	67	71	129
	12	100	70	62	113
比較例 2	1	100	0	~0	0
	3	100	32	~0	73
	6	100	51	42	95
	12	100	58	59	98

表から明らかなように、油溶性多官能性モノマーをラジカル共重合性架橋剤として用いる本発明の方法により、短時間のうちに再剥離性接着剤として好適な架橋構造を有する微球状の接着剤が得られる。このような感圧性接着剤の接着性は、重合反応時間により大きなバラツキがなく 1 時間以上の反応で得られるポリマーは、その架橋度が一定するため接着力も安定していることがわかる。対紙接着力から、この接着剤は再剥離性接着剤として好適な性質を有することがわかる。重合反応の再現性もよく、常に安定した品質の再剥離性接着剤の得られることがわかる。

これに対して油溶性多官能性モノマーを用いずに重合反応を行うと、重合速度が遅く、かつ安定した品質の接着剤が得られず、反応の再現性に乏しい。特に同様の条件で反応を行っても反応時間による架橋の度合が一定しないため、所定の品質の接着剤が得られない。

(発明の効果)

本発明方法によれば、このように、アクリル系

モノマーおよび油溶性の多官能性モノマーを含む特定の組成物を使用し、初期接着性および再剥離性に優れた感圧性接着剤を安定した反応条件下で再現性よく短時間で製造する方法が提供される。得られた感圧性接着剤は、接着層を有するメモ用紙パッドや開閉自在の封筒などの用途に好適に利用され得る。

以上

出願人 積水化学工業株式会社

代表者 廣田 醒

1. Title

Manufacture method of microsphere PSA

2. Claims

1. Manufacture method of microsphere PSA comprising aqueous suspension polymerization of a composition containing a (meth)acrylate, a water-soluble monomer copolymerizable with the (meth)acrylate, and an oil-soluble multi-functional monomer having at least two polymerizable double bonds, in the presence of an oil-soluble initiator and a surfactant.
2. Manufacture method according to Claim 1 wherein the ratios of water-soluble monomer and multi-functional monomer to (meth)acrylate are 10.0-1.0 and 0.01-0.5 to 100 parts by weight.
3. Manufacture method according to Claim 1 wherein the particle size of microsphere PSA is 10-150um.

3. Detailed Description of the Invention

(Fields of Application in Industry)

This invention concerns with manufacture method of resealable PSA with excellent properties and good reproducibility in a short time.

(Prior Art)

Resealable memo pads and free opening and closing envelopes made from coating PSA on part of substrate, such as high-quality paper, have found wide application in offices etc. For instance, the aforementioned memo paper has good resealability, and can adhere to another object after peeling off from an object. PSA for such applications must have good initial adhesion and resealability. It is desired that the PSA sheet has a relatively high adhesion to the object when lightly pressed and the adhesion does not increase much when hard pressed, so that a relatively small force is required to peel. It is also desired that it does not leave residue and has a strong adhesion when readhered to another object.

Such resealable, readherable PSA and PSA sheets have been described, for example, in U.S. Patents 3691140, 3857731, and 4166152; also Japan Kokai 50-2736 and 60-11569. These are all microsphere PSAs from aqueous suspension polymerization of alkyl acrylate monomers and polar monomers. Because of the shape of microsphere, the PSAs have relatively good resealability. However, for microsphere PSAs from aqueous suspension polymerization of monomer compositions such as those in Japan Kokai 50-2736, quality varies because of polymerization temperature, time and agitation condition. Variability in adhesive strength occurs when PSA sheets are made. This is because during the suspension polymerization, crosslinking

takes place through chain transfer between (meth)acrylate polymers and radicals. There is a lot of uncertainty in the chain transfer reaction. Thus the polymer obtained from radical polymerization does not have a consistent crosslinking state. This causes variation in quality. Thus a method of good reproducibility for making resealable PSA with excellent properties under steady reaction conditions has not yet been developed.

(Problems Solved by this Invention)

The objective of this invention is to overcome the aforementioned problems and provide a reproducible method for making resealable PSA with excellent initial adhesion and resealability under steady reaction conditions. Another objective of this invention is to provide a manufacture method for making resealable microsphere PSA with consistent quality from polymerization of acrylic monomers.

(Approaches for Solving the Problems)

The method in this invention comprises aqueous suspension polymerization of a composition containing a (meth)acrylate, a water-soluble monomer copolymerizable with the (meth)acrylate, and an oil-soluble multi-functional monomer consisting of at least two polymerizable double bonds, in the presence of an oil-soluble initiator and a surfactant.

(Meth)acrylates (this means acrylates and/or methacrylates) used in the microsphere PSA are represented by the formula:



where R_1 is a saturated hydrocarbon group of 4-9 carbons, and R_2 is H or CH_3 . Examples are n-butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, isooctyl (meth)acrylate, isononyl (meth)acrylate.

Examples of water-soluble monomers copolymerizable with the (meth)acrylates include (meth)acrylic acid, fumaric acid, maleic acid and itaconic acid.

Oil-soluble multi-functional monomers are those virtually insoluble in water but soluble in the (meth)acrylates. Examples include divinylbenzene, triallyl cyanurate.

Composition of PSA in this invention includes 1.0-10.0 parts of water-soluble monomer and 0.01-0.5 parts of multi-functional monomer to 100 parts by weight of (meth)acrylate. If water-soluble monomer is too little, microsphere will coagulate easily. If water-soluble monomer is too much, appropriate adhesion and flexibility can not be obtained. If multi-functional monomer is too little, crosslinking does not proceed consistently thus variation in quality occurs. If multi-functional monomer is too much, degree of crosslinking becomes too high and adhesion becomes poor.

Polymerization initiators have the capacity of generating radicals

upon heating etc. Initiators in this invention are substantially water-insoluble (oil-soluble), but soluble in the acrylic monomers. For example, azo compounds such as azobisisobutyronitrile and peroxides such as benzoyl peroxide are suitable. The oil-soluble initiator is used in the ratio of 0.05-0.5 part to 100 parts of total monomers.

Anionic surfactants such as sodium dodecylbenzene sulfonate, nonionic surfactant such as polyoxyethylene lauryl alcohol ether can be used. The surfactant is used above the critical micelle concentration.

Microsphere PSA in this invention is obtained by carrying out polymerization of the aforementioned (meth)acrylate and multi-functional monomer in the presence of a surfactant, an oil-soluble initiator, and water or aqueous medium and under agitation. Polymerization follows common aqueous suspension polymerization method. For example, reaction is carried out at 75°C under agitation for 1 hour. Because of the water-soluble monomer, multi-functional monomer and (meth)acrylate are in proper ratios, the polymerization is carried out under steady conditions. Especially because the multi-functional monomer is oil-soluble, it is completely miscible with the (meth)acrylate. Thus polymerization proceeds without variability in crosslinking rate. Reaction is done in a relatively short time and crosslinking is completed. Thus obtained is microsphere polymer with average diameter of 10-150 um. The microsphere polymer shows good adhesion and good resealability because of appropriate degree of crosslinking. In making PSA sheet, a substrate such as paper, plastic film is primed with a binder such as nitrocellulose, then coated with an organic solvent dispersion of the above PSA and dried. The PSA can also be mixed with the binder and coated on the substrate.

Adhesives using crosslinking structure have been reported. For example, Japan Kokai 57-111368 uses less than 2 parts of crosslinker to 100 parts of emulsion polymer. Crosslinkers such as multi-functional epoxy, melamine compounds, isocyanate compounds are used. After coated on substrate, crosslinking is achieved through heating. This aspect is different from the adhesives in this invention. Also because the spheric polymer collapses into film shape upon heating, it is not suitable as resealable adhesive. As to another type of microsphere polymer with crosslinking structure, styrene type microspheres made for use in chromatography do not have adhesive property because of high Tg. Also they do not use vinyl type crosslinkers and are completely different from the adhesives in this invention.

(Examples)

Example 1

291g of 2-ethylhexyl acrylate, 9g of acrylic acid, 0.09g (0.043 mole%) of divinylbenzene and 0.9g of benzoyl peroxide were added into a 2-liter separable flask. To this were added 1000g of pure water, 6.66g of sodium dodecylbenzene sulfonate, and 5.4g of sodium

hydroxide for pH adjustment. The suspension was stirred at 40°C, 270 rpm for 1 hour, then heated to 75°C to start polymerization. After 1, 3, 6 and 12 hours at 75°C, portions of the suspension were taken out, added with methanol and dried separately. Average particle size was about 30um for each case. The polymers were added to toluene to make 8% dispersions. The toluene dispersions were coated on nitrocellulose primed high-quality paper to give 10g/m² and dried. Thus 4 paper PSA sheets were obtained corresponding to 4 different times.

The PSAs and PSA paper sheets were evaluated as follows. The results are shown in the following table.

(1) Gel fraction

Solid polymer from reaction was mixed with toluene to 8% concentration. The dispersion was centrifuged and gel fraction calculated from sedimented insoluble fraction.

(2) Adhesion to paper

PSA paper sheet was pressed on stainless steel plate with 2Kg roll, then tested for 180° peel adhesion at 20°C. The test was repeated with 200g roll.

Example 2

The process in Example 1 was repeated to test the reproducibility.

Comparative Example 1

Same as Example 1 except that divinylbenzene was not used.

Comparative Example 2

The process in Comparative Example 1 was repeated to test the reproducibility.

Table

It is clear from the table that using the method in this invention with oil-soluble multi-functional monomer as radical polymerizable crosslinker, resealable microsphere PSA with proper crosslinking structure could be obtained in a short time. Adhesion of such a PSA did not vary much with reaction time. After 1 hour reaction, degree of crosslinking was constant, thus adhesion was stable. Adhesion to paper results showed that the PSA was suitable as resealable PSA. Thus resealable PSA with good reproducibility and consistent quality was obtained.

TABLE

=====

Polym.	Time	Conv.	Gel Fraction	Adhesion to paper (g/25mm)	
	(hours)	(%)	(%)	200g roll	2KG roll

Example 1	1	100	72	75	125
	3	100	74	78	124
	6	100	71	75	127
	12	100	72	77	123
Example 2	1	100	71	78	124
	3	100	73	76	127
	6	100	74	74	124
	12	100	72	75	123
Comparative 1	1	100	15	~ 0	45
	3	100	43	38	1
	6	100	67	71	129
	12	100	70	62	113
Comparative 2	1	100	0	~ 0	0
	3	100	32	~ 0	73
	6	100	51	42	95
	12	100	58	59	98

Contrary to this, in polymerization without oil-soluble multi-functional monomer, polymerization rate (Translator's note: should be crosslinking rate) was low and PSA of consistent quality could not be obtained.

(Effect of the Invention)

Using the method in this invention with specific compositions containing acrylic monomers and oil-soluble multi-functional monomers, PSA with excellent initial adhesion and repeatability can be obtained in a short time with good reproducibility under steady reaction conditions. A PSA thus obtained is suitable for applications such as memo pads and free opening and closing envelopes containing PSA layer.

Translated by Chi-Ming Tseng, September 6, 1989